

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 599 041**
(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **86 07458**

(51) Int Cl⁴ : C 08 J 9/16; B 29 C 67/20; E 04 B 1/74 / B 29 K 27:06.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 26 mai 1986.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOP1 « Brevets » n° 48 du 27 novembre 1987.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : HUTCHINSON S.A. — FR.

(72) Inventeur(s) : Jacques Daflon et Adrien Verschave.

(73) Titulaire(s) :

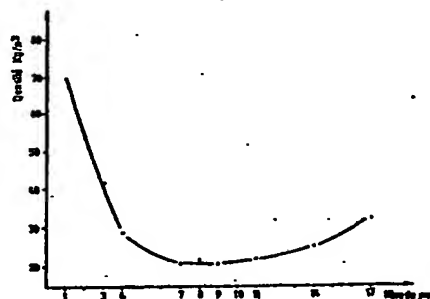
(74) Mandataire(s) : Cabinet Orès.

(54) Nouveaux produits à base de polychlorure de vinyle expansé et leur procédé de fabrication.

(57) Procédé de fabrication de produits en polychlorure de vinyle expansé suivant lequel on prépare une préforme à partir d'un mélange initial comprenant du polychlorure de vinyle, au moins un agent réactif choisi dans le groupe constitué par les isocyanates et les polyisocyanates, et au moins un anhydride organique comme l'anhydride phthalique, en ce qu'on façonne alors la préforme, le cas échéant, pour former des ébauches ou embryons desdits produits qui sont ensuite soumis à un traitement d'expansion dans un bain d'eau chaude ou par contact avec de la vapeur d'eau avec ou sans air, caractérisé en ce que la phase d'expansion est précédée par un traitement de conservation en phase liquide et sensiblement à température ambiante desdites ébauches ou embryons.

Produits en polychlorure de vinyle expansé obtenus par le procédé.

Application : isolation et/ou fabrication de moyens de flottaison.



FR 2 599 041 - A1

- 1 -

L'invention est relative à de nouveaux produits à base de polychlorure de vinyle expansé (PVC expansé) et à leur procédé de fabrication.

Elle vise, notamment, de tels produits comme des "billes", des bandes, des tubes ou analogues, en particulier dans le cas de certains d'entre eux, comme des "billes", des produits de faible densité, sans que cette indication ait, bien entendu, quelque caractère limitatif que ce soit.

On sait déjà fabriquer des matériaux cellulaires rigides à partir de mélanges contenant du PVC, un ou des di- ou polyisocyanate(s) en tant qu'agent réactif et un anhydride comme l'anhydride maléique ou l'anhydride phthalique, par moulage sous pression et à température élevée d'un embryon qui subit ensuite un traitement par de l'eau chaude ou une atmosphère riche en vapeur d'eau pour provoquer l'expansion du produit moulé jusqu'aux dimensions finales désirées, le matériau étant alors à cellules fermées. Les embryons sont obtenus de manière discontinue, c'est-à-dire au prix de temps morts et d'interventions de main-d'oeuvre qui ont une incidence défavorable sur le prix de revient de ces matériaux.

Il a donc été proposé, par exemple dans FR-A-1 313 237 de fabriquer des matériaux cellulaires rigides à partir de PVC mais selon un processus semi-continu, par extrusion, en remplaçant totalement ou partiellement l'agent gonflant du processus évoqué ci-dessus par un corps inerte finement divisé et uniformément réparti, avantageusement constitué par des particules solides, de préférence poreuses, de silice ou de silicates très fins, de poudre de verre, de liège ou de résine formo phénolique, le mélange extrudé étant ensuite amené à réagir dans un bac, une étuve ou analogue avec de l'eau chaude ou de la vapeur d'eau pour provoquer la formation de cellules dans le matériau traité. La densité d'un produit ainsi obtenu par extrusion est sensiblement plus faible que celle des produits cellulaires rigides obtenus par les moyens usuels puisqu'elle est de l'ordre de 0,038 alors

- 2 -

que la masse volumique des produits usuels est de l'ordre de 45 kg par m³.

Il a également été proposé, par exemple dans FR-AI-81.17.344 de fabriquer des matériaux cellulaires rigides à base de PVC par extrusion d'une préforme à partir d'un mélange contenant du PVC, un premier agent réactif tel qu'un isocyanate ou un polyisocyanate et au moins un anhydride organique, façonnage éventuel de la préforme pour obtenir des ébauches des objets que l'on désire fabriquer et expansion desdites ébauches dans de l'eau portée à une température supérieure à 70°C. Dans un tel procédé, décrit plus spécifiquement pour la fabrication de "billes" de PVC expansé, le mélange extrudé ne contient pas de particules solides inertes poreuses comme dans le Brevet français 1 313 237 mentionné ci-dessus. Les "billes" obtenues présentent une densité sensiblement du même ordre que celle indiquée dans ledit Brevet français. Aucune indication explicite n'est fournie quant à la fabrication de produits d'une autre forme, par exemple des bandes.

Or, il s'est avéré souhaitable de pouvoir disposer de matériaux en PVC expansé, par exemple de produits sous forme de "billes", de densité plus faible que celle des produits en matériau similaire proposés conformément à l'Art antérieur, attendu que la densité des matériaux a une incidence sur leur conductibilité thermique et que celle-ci est de première importance en ce qui concerne leurs qualités d'isolation thermique. Il s'est également avéré souhaitable de pouvoir disposer de matériaux en PVC expansé sous forme de bandes, tubes, cordes ou analogues fabriqués par extrusion, un tel procédé de fabrication ayant une incidence favorable sur le coût de production, lequel décroît avec la densité des matériaux fabriqués.

C'est pourquoi la Demanderesse s'est attachée à la mise au point de produits en PVC expansé, susceptibles d'être fabriqués par extrusion, c'est-à-dire suivant un processus

- 3 -

continu ou semi-continu et qui, non seulement, présentent une densité plus faible que celle des produits connus en matériau similaire pour certains d'entre eux, mais, en outre, présentent de bonnes qualités mécaniques, en particulier de résistance à la compression, de sorte que de tels matériaux peuvent trouver application dans de nombreuses utilisations qui exigent, simultanément, de bonnes qualités mécaniques et de bonnes propriétés d'isolation thermique.

La Demanderesse s'est également attachée à fournir un procédé de fabrication de tels matériaux dont la mise en oeuvre industrielle et l'exploitation conduisent à des prix de revient des produits acceptables du point de vue économique.

La Demanderesse a maintenant trouvé, de manière surprenante, qu'il était possible de réaliser des produits présentant les caractéristiques requises en PVC expansé par un procédé suivant lequel on soumet des ébauches obtenues à partir d'une préforme, et préalablement à l'étape d'expansion, à un traitement de conservation en phase liquide sensiblement à température ambiante.

Dans une réalisation préférée, le liquide de conservation des ébauches ou embryons préalablement à leur traitement d'expansion est celui d'un bain d'eau, et la durée du traitement de conservation, - qui sera parfois désigné ciaprès sous le nom "mûrissement" -, est fonction de la forme et des dimensions des ébauches, ainsi que de la densité que l'on cherche à atteindre.

De bons résultats ont été obtenus, pour des ébauches en forme de bande issues de préformes préparées par extrusion, avec des traitements dans l'eau à température ambiante d'une durée comprise entre, environ, une et trois semaines.

Dans le cas d'ébauches sous forme de "billes" (sans attacher à ce terme de signification géométrique) la durée de stockage dans de l'eau à température ambiante peut être com-

- 4 -

prise entre un ou deux jours et environ une semaine.

Le polychlorure de vinyle utilisé dans le procédé suivant l'invention peut être choisi indépendamment de son indice de viscosité et de bons résultats ont été obtenus avec
5 des polychlorures de vinyle ayant un indice de viscosité inférieur à 80 (mesure effectuée selon la norme NPT 51-0131).

On utilise, en tant qu'agent réactif, un mélange d'isocyanate TDI et d'isocyanate MDI, dans un rapport TDI/MDI de 0 à 2, c'est-à-dire, le cas échéant, de l'isocyanate MDI
10 seul.

Dans une réalisation avantageuse on ajoute au mélange d'agent réactif mentionné ci-dessus un agent additionnel, comme de l'azodicarbonamide ou de l'azobisisobutyronitrile, avantageusement dans une faible proportion, de l'ordre de 0,1 à 5 parties en poids de PVC.
15

La quantité d'anhydride phtalique du mélange initial est avantageusement comprise entre 5 et 80 parties en poids de PVC.

A la suite de la phase caractéristique du procédé de l'invention, de "mûrissement" des ébauches ou embryons obtenus par façonnage de la préforme extrudée, on procède à l'expansion desdites ébauches ou embryons, avantageusement par traitement à la vapeur d'eau en présence ou non d'air et à une température de 90-105°C ou dans un bain d'eau chaude à
20 une température de l'ordre de 90-100°C et pendant une durée de l'ordre de quelques minutes à plusieurs heures en fonction de la nature du matériau, de la forme et des dimensions desdites ébauches.
25

Dans le cas d'embryons sous forme de grains ou granulés destinés à la fabrication de "billes", les produits obtenus par le procédé de l'invention ont une faible ou très faible masse volumique, inférieure à 35 kg par m³ et, avantageusement, comprise entre 20 et 30 kg par m³.
30

Dans le cas de bandes ou analogues, les produits obtenus par le procédé de l'invention ont une qualité compa-
35

- 5 -

nable sinon supérieure à celle des produits antérieurs connus mais obtenus par d'autres procédés et, en outre, leur densité peut être rendue très inférieure à celle desdits produits connus.

- 5 Par un choix approprié de la configuration de la préforme, par exemple un jonc que l'on tronçonne, on peut obtenir des "billes" de polychlorure de vinyle expansé qui peuvent être utilisées telles quelles ou être agglomérées par des liants connus pour trouver de multiples applications par
- 10 exemple dans l'industrie du bâtiment pour le remplissage d'éléments de cloisons, ou en tant que couches isolantes (par épandage sous les combles) ou encore en tant que produits d'addition pour des éléments de béton.

- Elles peuvent également, dans ce même domaine,
- 15 trouver application pour la fabrication de parpaings, dalles, ou autres éléments de drainage en partie basse des murs de construction, ou encore en tant que moyens d'isolation d'encadrement de portes, de fenêtres, ou de murs de refent.

- Les produits obtenus par le procédé de l'invention
- 20 trouvent également application en tant que moyens de flottabilité soit pour le remplissage en vrac de formes appropriées soit encore, lorsqu'ils sont liés par des agents de collage comme des résines ou analogues, pour constituer des flotteurs simples ou complexes du type de ceux utilisés en tant qu'élé-
- 25 ments constitutifs de barrages anti-pollution ou dans le domaine de la pêche.

- La préforme peut aussi être conformée pour l'obtention de tubes, de cordes, de bandes ou analogues et les pièces profilées ainsi obtenues en polychlorure de vinyle expansé peuvent être utilisées dans tous les domaines qui requiè-
- 30 rent l'emploi de tels profilés en tant que moyens d'isolation.

- Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre, comme il apparaîtra ci-après, à partir de nombreuses
- 35 compositions, des résultats particulièrement intéressants

- 6 -

ayant été obtenus par mise en oeuvre de compositions ayant les formulations suivantes, en parties en poids de PVC.

	PVC	: 100
	Isocyanates	: 20 à 80
5	Anhydride phtalique	: 5-80
	Stabilisant au baryum et au cadmium	: 1
	Huile de soja époxydée	: 3
	Azodicarbonamide	: 0,1 à 5

10 L'invention sera bien comprise par la description qui suit d'exemples de réalisation qui n'ont aucun caractère limitatif, cette description étant faite en référence au dessin annexé dans lequel :

- la Figure 1 est une vue schématique, en élévation, d'une installation, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'in-
15 vention;
- la Figure 2 en est une vue schématique partielle, de dessus;
- la Figure 3 est une vue schématique, en perspective, d'un exemple de produit obtenu par la mise en oeuvre du procédé
20 selon l'invention;
- la Figure 4 est une vue en coupe longitudinale du produit illustré sur la Figure 3;
- la Figure 5 est un diagramme.

25 On se réfère d'abord aux Figures 1 et 2 qui montrent, schématiquement, une installation pour la mise en oeuvre d'un procédé de fabrication de produits à base de polychlorure de vinyle expansé selon l'invention.

Une telle installation comprend une machine d'extrusion 10, à trémie de chargement 10a et filière de sortie 10b laquelle est surmontée d'une hotte 14 d'aspiration
30 des vapeurs. A la suite de la machine d'extrusion 10 l'installation comprend un bac de refroidissement 11 du ou des profilés issus de la filière 10b et, à la suite du bac 11, dans le sens d'avance du profilé P montré par la flèche P, 35 est prévue une machine de façonnage 12 du ou des profilés P,

- 7 -

par exemple une machine de fabrication de grains ou granules dans le cas de la fabrication de "billes" ou une machine à découper dans le cas de la fabrication d'autres profilés comme des bandes, des tubes, des cordes ou analogues.

- 5 Une telle installation permet la fabrication de produits qui diffèrent entre eux par leur forme et/ou leurs dimensions, compte tenu de la structure de la filière 10b et/ou de la machine de façonnage 12 et les exemples qui suivent illustreront l'invention pour différents types de produits.

EXEMPLE I

- Il concerne la fabrication de bandes de polychlorure de vinyle expansé qui, jusqu'à ce jour, n'avaient pas été préparées par extrusion mais uniquement par moulage sous pression comme indiqué précédemment.

Pour cette fabrication, on prépare d'abord un mélange ayant la composition suivante, en parties en poids :

	PVC	: 100
	Anhydride phtalique	: 23
20	Isocyanates	: 28
	Stabilisant du PVC au baryum	
	et au cadmium	: 1
	Huile de soja époxydée	: 3
	Colorant sous forme de pigments	: 0,05

- 25 Le PVC utilisé est un produit en poudre de granulométrie moyenne 115-130, d'un indice de viscosité d'environ 127-130 et de K-wert de 71 pour une masse volumique apparente de 0,54-0,57.

- 30 L'anhydride phtalique est d'une pureté supérieure à 99,8% et est broyé avant utilisation.

Les isocyanates sont ici un mélange de TDI et de MDI, le premier sous forme de 2,6-diisocyanate-toluylène et le second sous forme de diphenylméthane-4,4-diisocyanate.

- Après mélange des produits en poudre, on incorpore progressivement les produits liquides de la composition pour

- 8 -

éviter l'apparition de grumeaux, ce mélange étant effectué soit dans des mélangeurs à vitesse lente dans lesquels la température au cours du mélange varie de 20 à environ 35°C, soit dans des mélangeurs rapides (permettant de diviser par 5 un facteur d'environ quatre le temps de mélange), et dans lesquels la température varie de 25 à environ 75-80°C au cours de l'opération.

Quel que soit le type de mélangeur utilisé, la poudre obtenue est ensuite extrudée dans une boudineuse comportant une vis conique à pas constant, d'environ 60 mm de diamètre.

Le profilé issu de la filière 10b sous forme de bande de section rectangulaire de 40 mm x 4 mm ou de section rectangulaire de 40 mm x 3 mm est refroidi par un tablier 15 arrosé d'eau.

Selon l'invention, les ébauches ou embryons obtenus par découpe du profilé sortant de la boudineuse sont conservés, après refroidissement, dans un bain d'eau à température ambiante.

20 Pour des ébauches de 4 mm d'épaisseur la durée de conservation ou de "mûrissement" dans l'eau est d'environ 20 jours alors qu'elle est réduite à 10 jours pour des ébauches ayant une épaisseur de 3 mm seulement.

A la suite de l'étape de "mûrissement" on procède 25 au gonflement dans de l'eau chaude, à environ 97°C \pm 2°C et par trempage de bandes de longueur de 300 mm disposées dans un panier métallique à couvercle immergé durant environ 3 heures.

Les ébauches d'une épaisseur initiale de 4 mm fournissent, après gonflement, des bandes d'une épaisseur de 30 10 mm alors que les ébauches d'une épaisseur initiale de 3 mm fournissent, après gonflement, des bandes d'une épaisseur finale de 7 mm.

Lorsque certaines caractéristiques du produit doivent être stabilisées, la stabilisation est conduite dans une 35

- 9 -

étuve humide où les produits sont maintenus environ 4 jours, à une température de l'ordre de 50 à 70°C.

Les caractéristiques du produit obtenu sont indiquées ci-après :

5	- Masse volumique	kg/m ³	180
	- Conductivité thermique	(W/m.K)	0,034
	- Traction à 20°C		
	. résistance à la rupture	(MPa)	4,0
	. allongement à la rupture	(%)	7,0
10	- Résistance à la compression	(MPa)	
	. à 20°C		4,2
	. à 70°C		2,8
	- Pénétration d'eau sous 5 bars	(g/cm ² /h)	0,1.10 ⁻⁴
	- Résistance à la pression	(MPa)	
15	hydrostatique à 20°C		2,1

EXEMPLE Ia

Il concerne également la fabrication de bandes de polychlorure de vinyle expansé lesquelles, à ce jour, n'avaient jamais été préparées par extrusion.

20 Pour cette fabrication, on prépare d'abord un mélange ayant la composition suivante, en parties en poids :

	PVC	: 100
	Isocyanates	: 35
	Anhydride phtalique	: 35
25	Stabilisant du PVC au baryum	
	et au cadmium	: 1
	Huile de soja époxydée	: 3

Une telle composition, mise en oeuvre comme décrit dans l'Exemple I ci-dessus fournit, après mûrissement et gon-
30 flement, des bandes en PVC expansé d'une masse volumique d'environ 100 kg par m³.

EXEMPLE II

Il vise la fabrication, par un procédé d'extrusion, de "billes" polychlorure de vinyle expansé à faible densité.

35 Pour la mise en oeuvre du procédé on prépare tout

- 10 -

d'abord la composition suivante en parties en poids :

	PVC (mêmes caractéristiques	
	que celles de l'Exemple I)	: 100
	Isocyanates (mélange de TDI/MDI)	: 65
5	Anhydride phtalique	
	(comme dans l'Exemple I)	: 75
	Stabilisant au baryum et au cadmium	: 1
	Huile de soja époxydée	: 3
	Azodicarbonamide	: 0,25

10 Le mélange des ingrédients est effectué comme dans l'Exemple I, de préférence à l'aide d'un mélangeur rapide à double enveloppe pour permettre un préchauffage afin d'obtenir les températures souhaitées qui varient de 25 à 75-80°C.

Dans le cas de l'utilisation d'un mélangeur lent,
15 les températures de mélange sont cependant quelque peu supérieures à celles indiquées dans l'Exemple I, en particulier à la fin de la phase d'introduction des ingrédients liquides où elle peut atteindre 70 à 80°C.

La poudre obtenue, fluide et sèche au toucher, est
20 extrudée sur la même machine que celle mise en oeuvre dans l'Exemple I, mais avec une vitesse de rotation de la vis plus importante, la température de la filière à huit orifices de 4 mm de diamètre étant d'environ 170°C.

Les joncs issus de la filière 10b de l'extru-
25 deuse 10 traversent le bac de refroidissement 11, dont la longueur peut être de l'ordre de huit mètres et qui est alimenté en eau réfrigérée, et pénètrent dans le granulateur 12 à rotor à lames et à vitesse de tirage réglable pour fournir dans le bac 13, prévu à sa partie inférieure, des granulés
30 dont la longueur peut être réglée entre 0,75 et 7,5 mm.

Les granulés ainsi obtenus sont transférés dans un bain d'eau à température ambiante où, selon l'invention, ils séjournent environ une semaine pour le traitement de "mûrissement", celui-ci étant suivi d'un traitement d'expansion, le
35 plus simplement dans des paniers métalliques grillagés immer-

gés dans de l'eau à une température de l'ordre de $96^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et pour de courtes durées, de l'ordre de 5 à 15 minutes, pour obtenir des produits à faible masse volumique, inférieure à 30 kg par m^3 .

- 5 Les produits obtenus sont comme montré sur les Figures 3 et 4, c'est-à-dire quelque peu en forme de grain de maïs à peau externe lisse 20 enfermant un corps 21 à cellules fines et régulières.

EXEMPLES III à VI

- 10 On prépare les compositions suivantes, en parties en poids, à partir des mêmes produits que ceux mentionnés dans l'Exemple I :

Exemple N°	III	IV	V	VI
15 PVC	100	100	100	100
Anhydride phtalique	75	75	75	75
Isocyanates (TDI/MDI)	50	55	60	65
Stabilisant au baryum et au cadmium	1	1	1	1
Huile de soja époxydée	3	3	3	3

- 20 Les ingrédients sont mélangés dans un mélangeur rapide, comme pour l'Exemple I mais en limitant les températures à environ $55-60^{\circ}\text{C}$.

- 25 La poudre sèche obtenue est extrudée, comme indiqué dans l'Exemple II, en réglant la machine 12 de granulation pour l'obtention de granulés ayant sensiblement un diamètre et une longueur d'environ 3,5 mm. Les granulés rassemblés dans le bac 13 de la machine 12 sont alors divisés en plusieurs lots puis soumis à un traitement d'expansion par plon-
- 30 gée dans de l'eau chaude à une température d'environ 97°C pour des durées d'environ 8 et 15 minutes, respectivement, et les valeurs des masses volumiques obtenues sont données dans le Tableau ci-après :

- 12 -

Exemple N° III IV V VI

5	Temps de gon- flement (min.)		8 15	8 15	8 15	8 15
	Nb de jours 0 } de séjour 1 } dans l'eau 2 }		Densité sup. à 70 kg/m ³ -aspect incorrect			
10	7		55 —	40 55	30 60	47 40
	9		40 50	38 50	35 —	24 60

Pour les produits traités le jour même de l'extrusion on constate, outre un aspect non satisfaisant (granulés en partie ratatinés ou déformés), que les masses volumiques obtenues sont comprises entre 70 et 120 kg par m³, soit nettement en dehors des résultats recherchés, alors que les produits ayant séjournés dans l'eau au moins une semaine préalablement à leur expansion conduisent à des produits finis d'un bel aspect et répondant aux caractéristiques souhaitées ou très proches de ces caractéristiques.

Sans qu'il puisse être formulé de théorie quant à la raison de ces résultats, on peut penser qu'un début de réaction des produits extrudés dans l'eau entraîne la formation d'une peau externe qui rend les grains ou granulés imperméables aux gaz, d'une part, et leur confère une certaine résistance au tassement, d'autre part.

EXEMPLE VII

On prépare d'abord la composition suivante, en parties en poids :

30	PVC (comme dans l'Exemple I)	: 100
	Anhydride phtalique (comme dans l'Exemple I)	: 75
35	Isocyanate TDI	: 32,5
	Isocyanate MDI	: 32,5
	Stabilisant au baryum et au cadmium	: 1
	Huile de soja époxydée	: 3

- 13 -

Le mélange est réalisé comme dans les Exemples III à VI et l'extrusion de la poudre sèche extraite du mélangeur est conduite comme dans ces Exemples. Les produits mis en forme après extrusion et granulation sont conservés dans un bain d'eau à température ambiante, préalablement au traitement de gonflement, pour des durées variant entre 0 et 17 jours. A la fin de ce temps de mûrissement, les grains ou granulés sont soumis au traitement d'expansion dans un bain d'eau dont la température est réglée à $97^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$, et pendant des durées comprises entre 5 et 15 minutes.

Le résultat des essais montre que le temps optimal de traitement d'expansion est d'environ 5 à 10 minutes, un temps trop court conduisant à des grains ou granulés très peu expansés (et par conséquent de densité élevée), tandis qu'un temps d'expansion trop important amène à une rétraction des grains ou granulés dont l'aspect devient frippé avec un accroissement simultané de la densité.

Pour une telle durée optimale du traitement d'expansion, des essais comparatifs destinés à montrer l'influence sur les produits obtenus de la durée de séjour dans le bain d'eau à température ambiante ont conduit à la courbe montrée sur la Figure 5, sur laquelle l'axe des abscisses est celui du nombre de jours de "mûrissement" et l'axe des ordonnées celui des masses volumiques en kilo par m^3 .

Il apparaît nettement qu'un bon résultat est obtenu pour un temps de séjour dans l'eau d'au moins 4 jours, les meilleurs résultats étant obtenus à partir d'une durée d'environ 7 jours, tandis qu'un traitement prolongé, au delà de deux semaines, tend à faire accroître à nouveau la densité des produits obtenus.

Outre l'influence favorable quant à la densité des produits finis, on constate encore par examen macroscopique des produits obtenus que ceux-ci présentent une peau extérieure de bel aspect, lisse, et une zone interne homogène à cellules régulières et fines.

- 14 -

De bons résultats peuvent aussi être obtenus en faisant varier dans certaines proportions les constituants de la composition de l'Exemple VII.

Ainsi, le rapport isocyanate TDI/isocyanate MDI peut varier de manière importante, et même être nul (absence de TDI du mélange).

Des compositions dans lesquelles les rapports des divers constituants entre eux sont différents de ceux de l'Exemple VII conduisent également à de bons résultats, c'est-à-dire des produits sous forme de "billes" de densité faible et d'aspect satisfaisant si les ébauches ou embryons issus des machines d'extrusion et de formage subissent le traitement de "mûrissement" caractéristique de l'invention.

Ces résultats sont mis en évidence par les Exemples suivants dans lesquels toutes les parties sont des parties en poids.

Exemple N°	VIII	IX	X
PVC	100	100	100
20 Anhydride phtalique	75	80	85
Isocyanate TDI	44,5	48,5	39
Isocyanate MDI	25,5	21,5	31
Stabilisant au baryum et au cadmium	1	1	1
Huile de soja époxydée	3	3	3
25 TOTAL	249	254	259

La mise en oeuvre des compositions des Exemples VIII - X est identique à celle de l'Exemple VII et les résultats, en ce qui concerne la densité des produits obtenus pour un nombre donné de jours de conservation dans un bain d'eau à température ambiante, ainsi qu'un temps d'expansion également indiqué, sont donnés dans le Tableau ci-après :

DENSITE DES PRODUITS DES EXEMPLES VIII à X

5	Nombre de jours de stockage dans le bain d'eau	EXEMPLES		
		VIII	IX	X
10	0	Aspect non satisfaisant-masse volumique $> 70 \text{ kg/m}^3$		
	1			
	2			
	3			
	4	24	25	34
15	7	23	23	23
	8	24	24	26
	9	25	23	24
	10	23	25	26
	11	24	27	25
	14	24	28	28

ESSAIS COMPARATIFS

Des essais comparatifs ont été conduits pour mettre en évidence l'influence de petites quantités de silice en tant qu'agent anti-mottant, d'une part, et l'influence de l'utilisation d'un agent réactif additionnel, comme décrit dans l'Exemple II.

Pour ces essais comparatifs, la composition suivante de l'Exemple XI a été préparée, en parties en poids avec, à titre de comparaison, les compositions des Exemples II et VII.

EXEMPLE N° :	VII	XI	II
PVC	100	100	100
Anhydride phtalique broyé	80	—	—
5 Anhydride phtalique broyé et tamisé	—	80	75
Stabilisant au baryum et au cadmium	1	1	1
Réactif additionnel (azodicarbonamide)	—	—	0,25
Isocyanates	65	65	65
Huile de soja époxydée	3	3	3
10 Silice (Ultrasil VN 3)	—	0,5	—

Les compositions des Exemples XI et II ont été mises en oeuvre comme décrit pour l'Exemple VII.

Les résultats des essais sont rassemblés dans le

15 Tableau ci-après :			
EXEMPLE N° :	VII	XI	II

	Masse volumique kg/m ³	24	23	22
	Temps de séjour dans l'eau (en jours)	12	10	7
20	Durée d'expansion en minutes	5	6	7

On constate, comme montré par l'Exemple II, que l'apport d'une faible quantité d'agent réactif additionnel permet de diminuer la durée du séjour dans l'eau tout en obtenant une très faible densité pour une durée de phase de gonflement relativement courte.

L'Exemple XI, quant à lui, montre que l'adjonction de silice ne modifie pas sensiblement les résultats obtenus, de sorte que le procédé selon l'invention permet également de s'affranchir de l'utilisation de ce produit pour l'obtention de résultats analogues ou meilleurs à ceux des techniques usuelles connues, à un coût de fabrication cependant nettement inférieur, et cela que les produits en polychlorure de vinyle expansé soient sous forme de "billes", de granulés, de bandes, de tubes, de cordes ou analogues.

- 17 -

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de produits en polychlorure de vinyle expansé suivant lequel on prépare une préforme à partir d'un mélange initial comprenant du polychlorure de vinyle, au moins un agent réactif choisi dans le groupe constitué par les isocyanates et les polyisocyanates, et au moins un anhydride organique comme l'anhydride phtalique, en ce qu'on façonne alors la préforme, le cas échéant, pour former des ébauches ou embryons desdits produits qui sont ensuite soumis à un traitement d'expansion dans un bain d'eau chaude ou par contact avec de la vapeur d'eau avec ou sans air, caractérisé en ce que la phase d'expansion est précédée par un traitement de conservation en phase liquide et sensiblement à température ambiante desdites ébauches ou embryons.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement de conservation en phase liquide est conduit dans un bain d'eau.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la durée du traitement de conservation dans l'eau à température ambiante est comprise entre environ un ou deux jours et deux à trois semaines.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la fabrication de produits sous forme de bandes, tubes, cordes ou analogues, caractérisé en ce que la préforme est préparée par extrusion.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase d'expansion est conduite à une température de l'ordre de 90°-105°C pendant une durée comprise entre quelques minutes et plusieurs heures.
6. Produits en polychlorure de vinyle expansé sous forme de "billes" obtenus par extrusion d'une préforme, façonnage de ladite préforme en ébauches ou embryons desdits produits et expansion desdites ébauches ou embryons dans de

- 18 -

l'eau chaude ou de la vapeur d'eau avec ou sans air, caractérisés en ce que leur masse volumique est inférieure à environ 35 kg par m³.

7. Produits selon la revendication 6, caractérisés en ce que leur masse volumique est comprise entre 20 et 25 kg par m³.

8. Produits en polychlorure de vinyle expansé sous forme de bandes, tubes, cordes ou analogues obtenus à partir d'une préforme, façonnage de ladite préforme en ébauches ou embryons desdits produits et expansion desdites ébauches ou embryons dans de l'eau chaude ou de la vapeur d'eau avec ou sans air, caractérisés en ce que la préforme est préparée par extrusion.

9. Produits selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisés en ce que le mélange extrudé pour la fabrication de la préforme comprend en tant qu'agent réactif un mélange d'isocyanate TDI et d'isocyanate MDI dans un rapport TDI/MDI compris entre 0 et 2.

10. Produits selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisés en ce que la préforme est obtenue par extrusion d'un mélange comprenant de l'anhydride phtalique dans une proportion comprise entre 5 et 80 parties en poids de PVC.

11. Produits selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisés en ce que la préforme est obtenue par extrusion d'une poudre dont la composition est sensiblement comme suit, en parties en poids :

	PVC	: 100
	Isocyanates	: 20 à 80
30	Anhydride phtalique	: 5 à 80
	Stabilisant au baryum et au cadmium	: 1
	Huile de soja époxydée	: 3
	Azodicarbonamide	: 0,1 à 5

12. Application du produit obtenu par mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à

- 19 -

5 ou du produit selon l'une quelconque des revendications 6 à 11 pour l'isolation, notamment, la fabrication de parties isolantes, de produits de remplissage ou de produits d'addition d'éléments de construction.

- 5 13. Application du produit obtenu par mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou du produit selon l'une quelconque des revendications 6 à 11 pour la réalisation de moyens de flottaison.

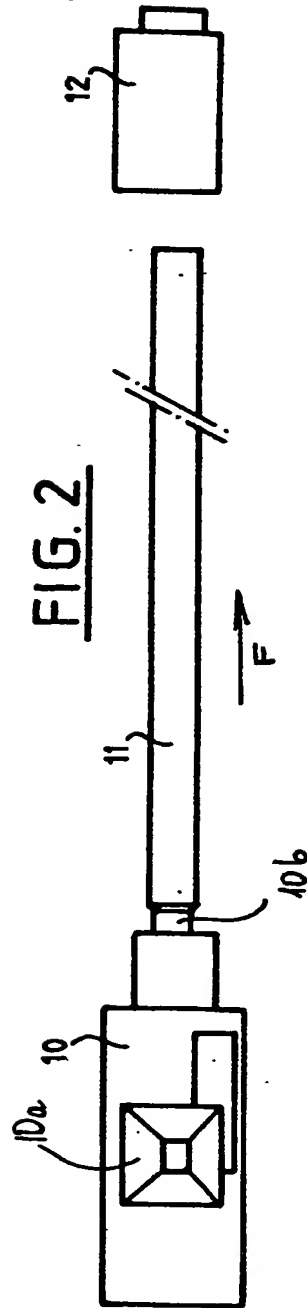
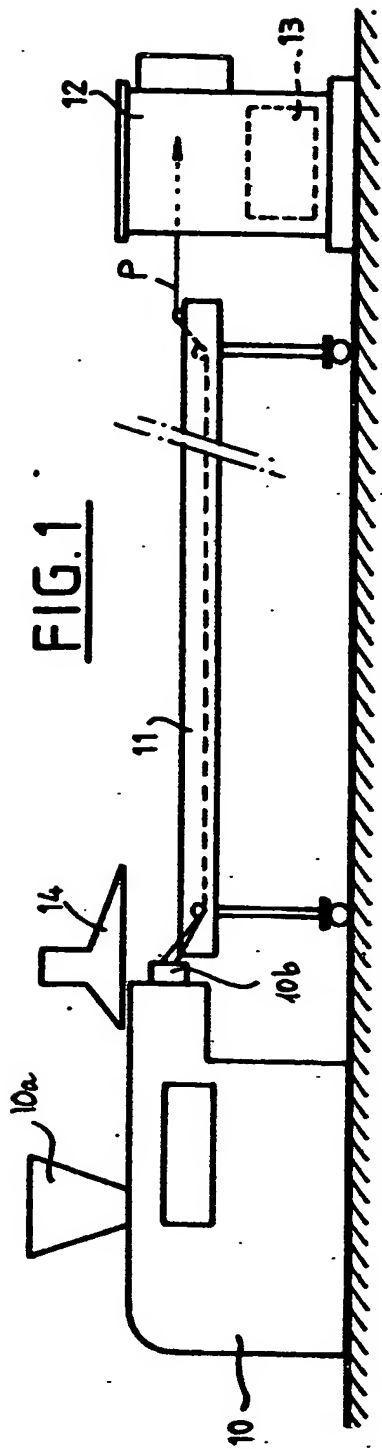


FIG. 5